

Завдяки цим даним відкривається перспектива подальшого дослідження отриманих речовин.

Список літератури: 1. Красовицкий Б.М. Органические люминофоры / Б.М. Красовицкий, Б.М. Болотин. – М.: Химия, 1984. – 336 с. 2. Сухоруков А.А. К вопросу о природе полос электронного спектра поглощения транс-халкона / А.А. Сухоруков, Б.А. Задорожный, В.Ф. Лаврушин // Теор. и эксп. химия. – 1970. – Т. 6, Вып. 5. – С. 602 – 607. 3. Десенко С.М. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов / С.М. Десенко, В.Д. Орлов. – Х.: Фолио. – 148 с. 4. Зубенко В.Г. Про новий метод одержання ненасичених аз лактонів / В.Г. Зубенко // Доповіді АН УССР. – 1968. – Сер. Б, № 6. – С. 547 – 549. 5. Гитис С.С. Практикум по органической химии / С.С. Гитис, А.И. Глаз, А.В. Иванов. – М.: Высшая школа, 1991. – 398 с. 6. Голодников Г.В. Практикум по органическому синтезу / Г.В. Голодников, Т.В. Мандельштам. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1976. – 239 с.

Надійшла до редколегії 20.05.11

УДК: 535.372:657.547

В.Б. ДІСТАНОВ, канд. хім. наук, доц., НТУ «ХПІ»,
Т.В. ФАЛАЛЄЄВА, ст. викладач, НТУ «ХПІ»,
В.В. ДІСТАНОВ, магістрант, НТУ «ХПІ»,
С.В. КАСАТІКОВА, аспірант, НТУ «ХПІ»

ВИКОРИСТАННЯ РЕАКЦІЇ УЛЬМАНА В СИНТЕЗІ ФОРМАЗАНІВ

Дана робота присвячена синтезу формаганів, які знайшли застосування в якості термо- та фотохромних матеріалів. Окрім того, якщо в структуру формагану ввести деякі фрагменти, то вони будуть володіти люмінесцентними властивостями. Враховуючи, що створена хромофорна система дозволяє зсунути максимум люмінесценції в довгохвильову область спектру, за реакцією Ульмана були отримані нові похідні формаганонафталевого ангідриду. Досліджені спектрально-люмінесцентні характеристики синтезованих сполук.

Данная работа посвящена синтезу формаганов, которые нашли применение в качестве термо- и фотохромных материалов. Кроме того, если в структуру формагана ввести некоторые фрагменты, то они будут обладать люминесцентными свойствами. Учитывая, что созданная хромофорная система позволяет сдвинуть максимум люминесценции в длинноволновую область спектра, по реакции Ульмана были получены новые производные формаганонафталевого ангидрида. Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных соединений.

This work is dedicated to the synthesis of formazans have found their usage as thermo – and photo-chrome materials. Besides the fact that if in the formazan structure some fragments has been inserted, they will obtain the luminescence features. Bearing in mind that the chromophore system created let move the maximum of the luminescence into the long – wave part of spectra, using the Ullman reaction the new derivatives of formazanonaphtalic anhydride have been obtained. The spectral – luminescent characteristics of new produced compounds have been investigated.

В даний час особлива увага обернена до вільних радикалів. Одним з класів таких радикалів є вердазили [1]. Вони відносяться до групи найбільш стабільних вільних радикалів. Вердазили набули широкого поширення в хімічній технології, фізиці, гетерогенному каталізі, фармакології, біології. За участю вільних радикалів відбуваються такі важливі процеси, як крекінг нафти, ланцюгові реакції вибуху, горіння і повільного окислення, фотохімічні і радіаційнохімічні реакції, полімеризація і стабілізація полімерів. За допомогою радикальних реакцій отримують зверху третини світової продукції хімічної промисловості. Все це в значній мірі стимулює дослідження в області хімії вільних радикалів. Стабільні радикали широко використовуються при рішенні таких практичних задач, як стабілізація бензинів, змащувальних масел, полімерів і гум, запобігання псуванню харчових продуктів і ліків. У біофізиці і молекулярній біології стабільні радикали застосовуються як парамагнітні зонди і мітки спинів. Перспективне їх використання в квантових генераторах, магнітометрах і дозиметрах. На основі стабільних радикалів створені лікарські препарати і світлозахисні добавки, що оберігають полімери від руйнування.

Одним з шляхів отримання вердазилів, найбільш стабільних вільних радикалів, є циклізація формазанів [2] під впливом формальдегіду або галоїдалклів. Формазани, у свою чергу, можна отримати взаємодією гідразонів з діазонієвими солями арильних або гетерильних похідних.

Природа арильних або гетерильних заступників істотно позначається як на спектральних характеристиках відповідних вердазилів, так і на їх стабільності.

Синтез формазанів, які випромінюють світло, по-перше, дозволить розширити їх області використання, наприклад, як фотохромних і термохромних матеріалів, а також може привести до отримання люмінесцюючих стабільних вільних радикалів з новими можливостями [1, 3].

Нами був синтезований 1-[п-(4-фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформазан за схемою (рис. 1) [5, 6].

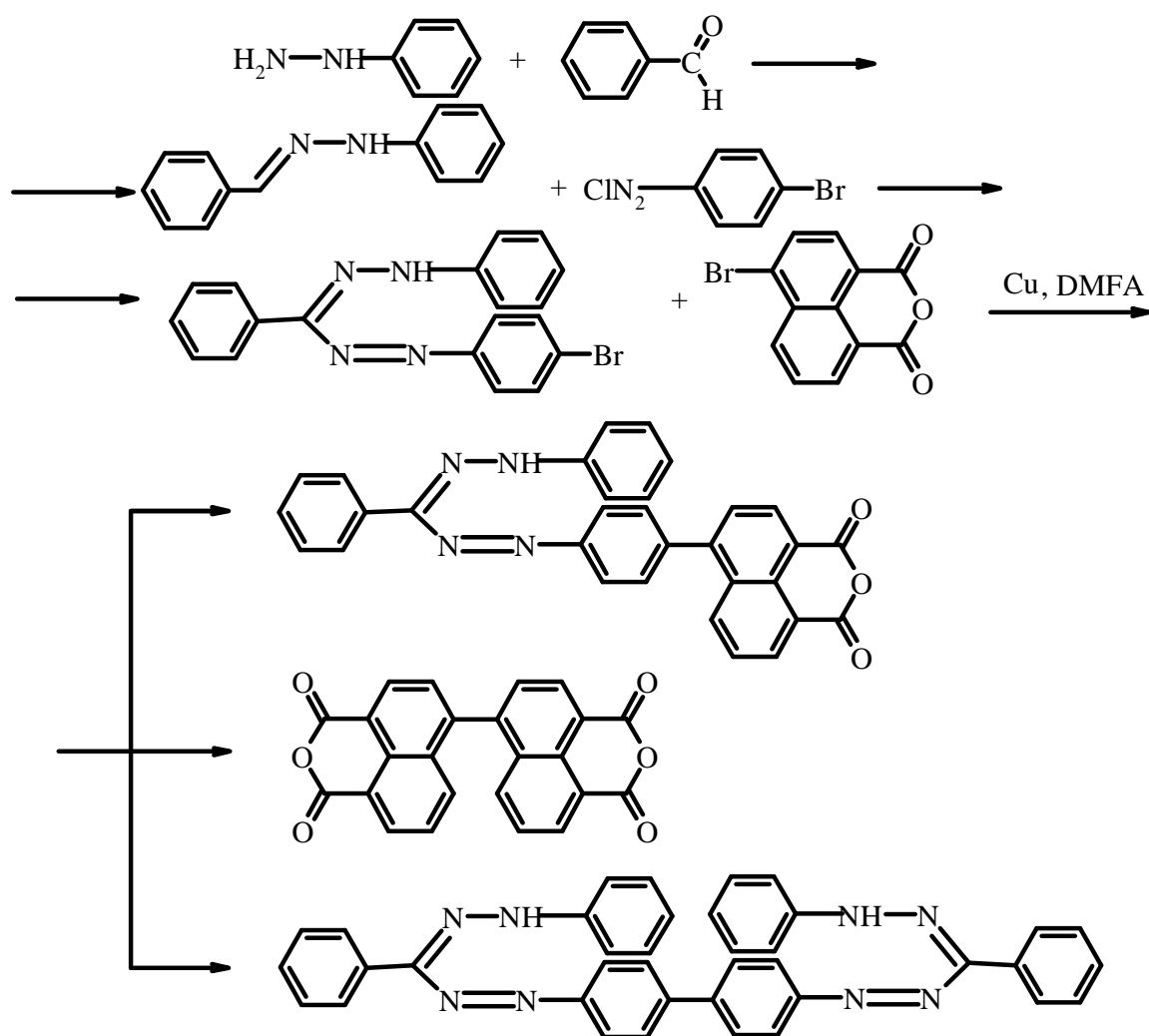


Рис. 1. Схема отримання 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформазану

З цією метою, взаємодією бензальдегіду з фенілгідразіном в толуолі був отриманий фенілгідрозон бензальдегіду [4], який наступною конденсацією з п-бромфенілдіазонійхлоридом перетворений в відповідний формазан.

Після цього за реакцією Ульмана, отриманий 1-(4-бромфеніл)-3,5-дифенілформазан вводився в реакцію з 4-бромнафталевим ангідридом кип'ятінням в диметилформаміді в присутності однохлористої міді.

Як видно з наведеної схеми, в результаті проведення реакції Ульмана можливо утворення трьох продуктів:

- біс-нафталевого ангідриду
- біс-трифенілформазану
- 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформазану.

За результатами попередніх досліджень, тільки одна з синтезованих сполук має інтенсивну люмінесценцію. Це 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформазан. Його квантовий вихід дорівнює 84 % при $\lambda_{\text{макс. люм.}} = 510 \text{ нм}$.

В той же час спроба перевести цю сполуку в вердазіл на той час виявилась марною.

В зв'язку з цим виникла низка питань про причини такої поведінки даного продукту:

- чи отримали ми саме 1-[п-(4-фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформаза
- що сталось з азометиною та азогрупами після проведення реакції

Ульмана

- який із стереоізомерів 1-[п-(4-фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформазану одержаний (тому що відомо, що при отриманні формазанів можливо утворення восьми конформерів, при чому не всі з них можуть приводити до утворення циклічних сполук, в тому числі до вердазилів).

Метою даної роботи є синтез інших похідних формазанонафталевих ангідридів, які, по-перше, мають люмінесцентні властивості, а, по-друге, можуть привести до отримання вердазильних радикалів. На нашу думку, проведення реакції Ульмана з вже отриманим формазаном, приводить до отримання конформеру, який не може привести до створення циклічної системи.

В наслідок цього, ми розробили іншу схему отримання формазанів, яка представлена на рисунку 2.

Враховуючи те, що ангідридне угруповання є активним до взаємодії з первинними амінами, на наступному етапі ми отримали γ -оксіпропілімід 4-бромнафталевої кислоти взаємодією 4-бромнафталевого ангідриду з γ -амінопропіловим спиртом.

Далі, за нашою думкою, щоб не оказувати впливу на конфігурацію конформерів при отриманні формазанів, ми провели реакцію Ульмана взаємодією γ -оксіпропіліміду 4-бромнафталевої кислоти з п-бром-нітробенzenом в диметилформаміді в присутності каталізатору реакції – однохлористої міді.

Отриманий γ -оксіпропілімід 4-(п-нітро)фенілнафталевої кислоти був відновлений залізними ошурками в соляній кислоті. При цьому спостерігалась зміна кольору. Далі отриманий γ -оксіпропілімід 4-(п-аміно)-фенілнафталевої кислоти був перетворений у відповідний гідрозин.

Спочатку γ -оксіпропілімід 4-(п-аміно)-фенілнафталевої кислоти був продіазотований нітритом натрію в розчині сірчаної кислоти, а потім в присутності кристалічного сульфату натрію ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в концентрованій соляній кислоті ми отримали γ -оксіпропілімід 4-(п-гідразінофеніл)нафталевої кислоти, який взаємодією з бензальдегідом привів до отримання відповідного гідразону.

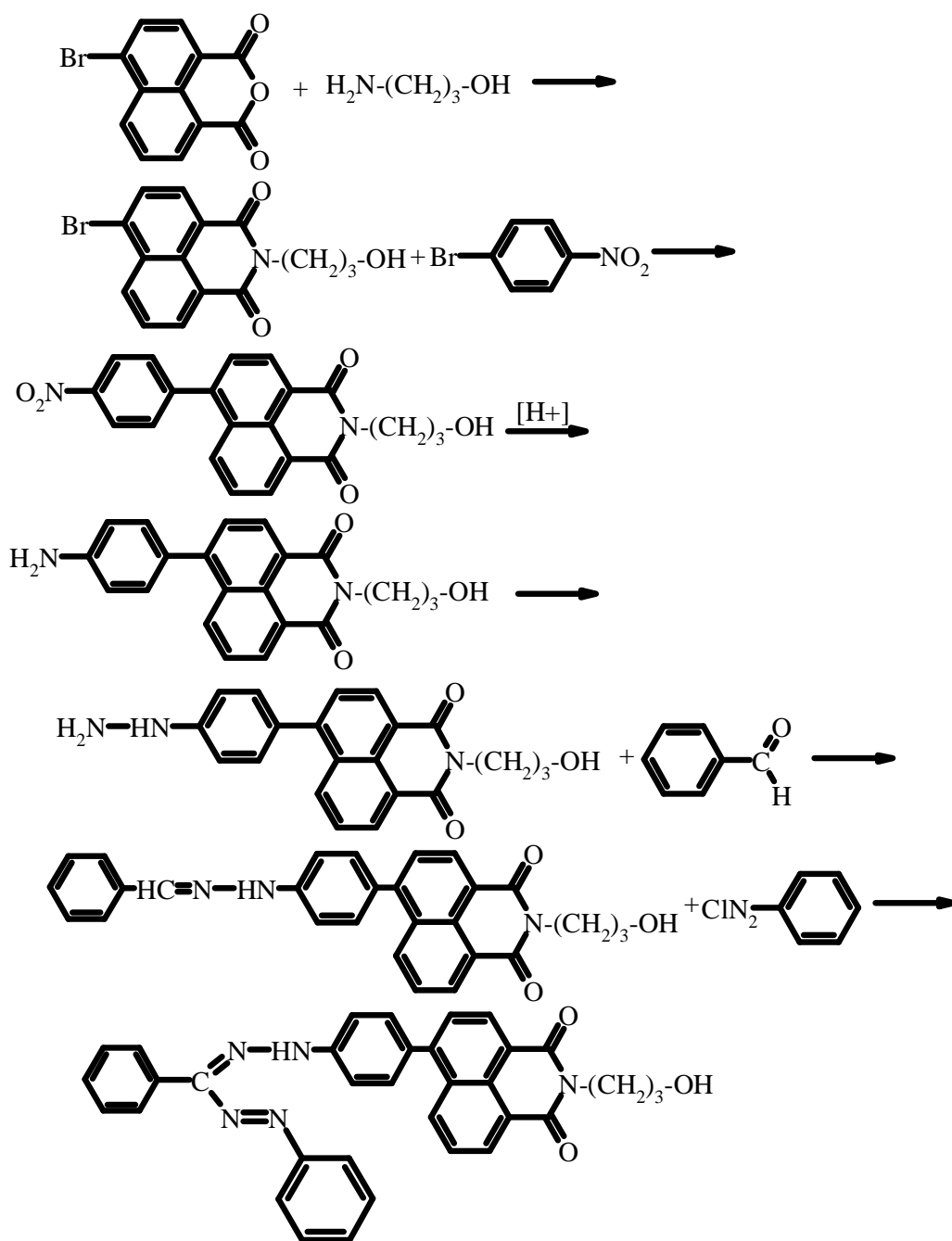


Рис. 2. Запропонована схема синтезу формазанів, які можуть привести до отримання вердазильних радикалів

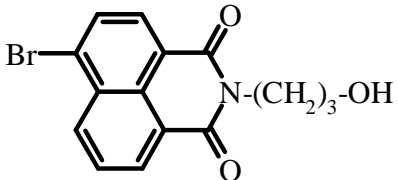
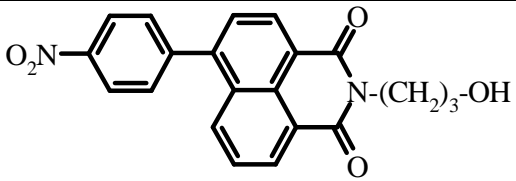
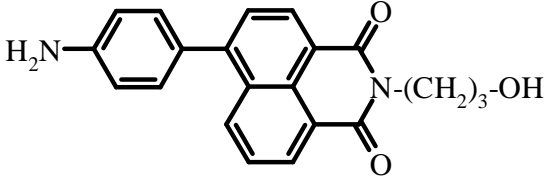
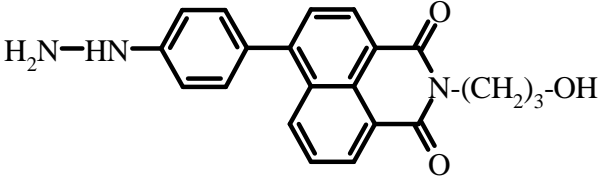
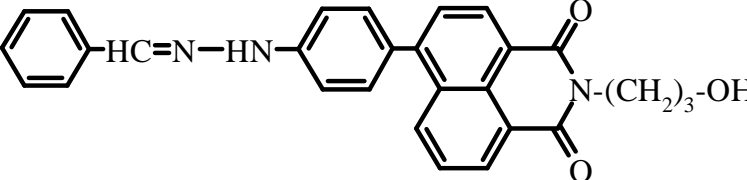
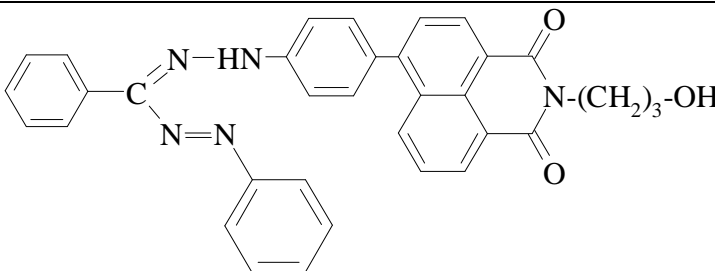
Реакція гідрозону з фенілдіазонійхлоридом дала нам змогу отримати відповідний формазан.

В таблиці 1 наведені дані, які частково можуть сприяти підтвердженню будови отриманих сполук.

Для дослідження властивостей отриманих люмінофорів – похідних формазанонафталевого ангідриду та вихідних продуктів при синтезі цього син-тону, були вивчені їх спектрально-люмінесцентні характеристики, які наведе-ні в таблиці 2.

Таблиця 1

Вихід, температури плавлення та дані елементного аналізу

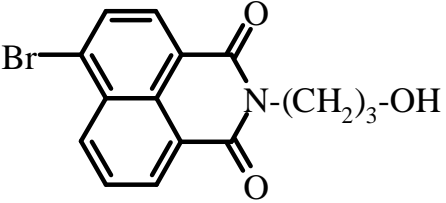
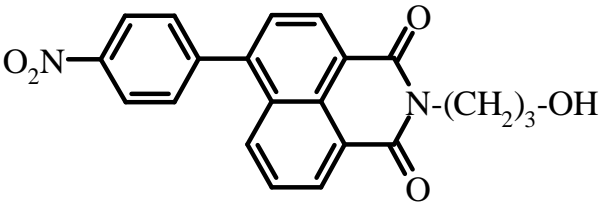
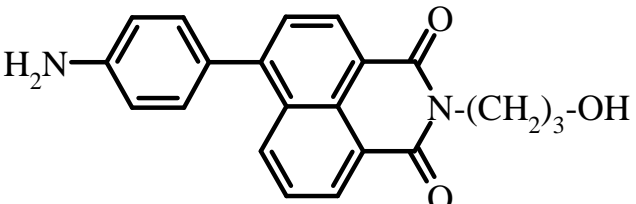
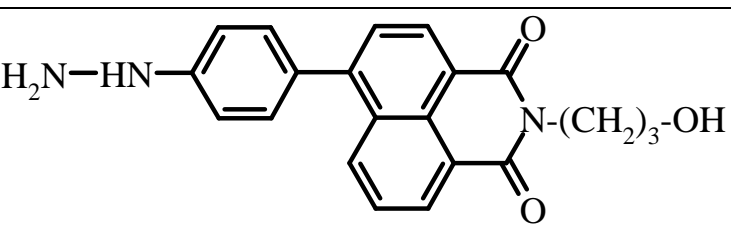
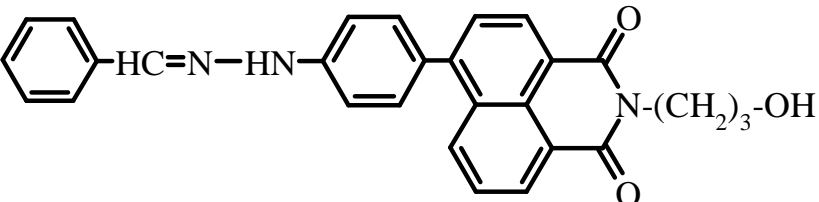
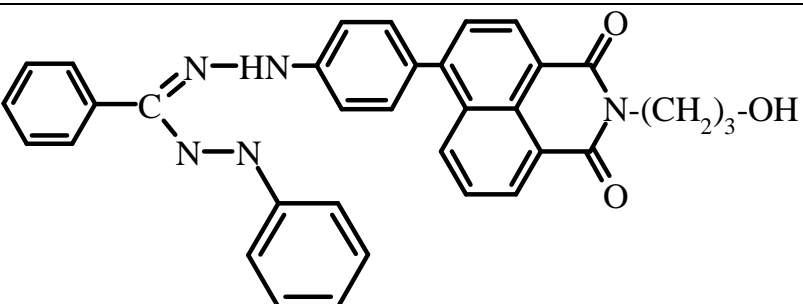
Сполука	Ви- хід, %	Т _{пл} , °C	Елементний аналіз		
			Знай- дено N, %	Брутто- формула	Вира- ху- вано N, %
	76	199- 200	4.16 4.14	C ₁₅ H ₁₂ O ₃ NBr	4.19
	79	268- 270	7.38 7.42	C ₂₁ H ₁₆ O ₅ N ₂	7.45
	72	259- 260	8.02 8.04	C ₂₁ H ₁₈ O ₃ N ₂	8.09
	89	241- 242	11.58 11.60	C ₂₁ H ₁₉ O ₃ N ₃	11.63
	59.7	171- 173	8.80 8.82	C ₃₀ H ₂₃ O ₃ N ₃	8.88
	83.7	155- 156	11.40 11.37	C ₃₆ H ₂₇ O ₃ N ₅ Cl	11.43

Як видно з таблиці 2, максимуми люмінесценції синтезованих сполук, випромінюють світло в області 500 – 510 нм.

В той же час абсолютний кван-товий вихід формаза-нонафта-левого ангї-дриду значно вище і складає 79 %.

Таблиця 2

Спектральні характеристики синтезованих сполук в толуолі

Сполука	Поглинання		Люмінесценція	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	η
 <chem>O=C1C(=O)c2cc(Br)ccc2c3ccccc13NCCCO</chem>	400	1.12	-	-
 <chem>O=C1C(=O)c2cc(ccc2c3ccccc13NCCCO)-c4ccc([N+](=O)[O-])cc4</chem>	403	1.01	500	0.33
 <chem>O=C1C(=O)c2cc(ccc2c3ccccc13NCCCO)-c4ccc(N)cc4</chem>	405	1.16	505	0.43
 <chem>O=C1C(=O)c2cc(ccc2c3ccccc13NCCCO)-c4ccc(NN)cc4</chem>	405	1.27	505	0.41
 <chem>O=C1C(=O)c2cc(ccc2c3ccccc13NCCCO)-c4ccc(NN=Cc5ccccc5)cc4</chem>	407	1.18	505	0.37
 <chem>O=C1C(=O)c2cc(ccc2c3ccccc13NCCCO)-c4ccc(NN=C(Nc5ccccc5)Cc6ccccc6)cc4</chem>	410	1.73	510	0.79

Для більш гарантованого висновку який з конформерів ми отримали, або

є якась заборона для перетворення цього продукту в вердазильний радикал була розрахована геометрична будова синтезованих сполук, яка наведена на рис. 3 – 5

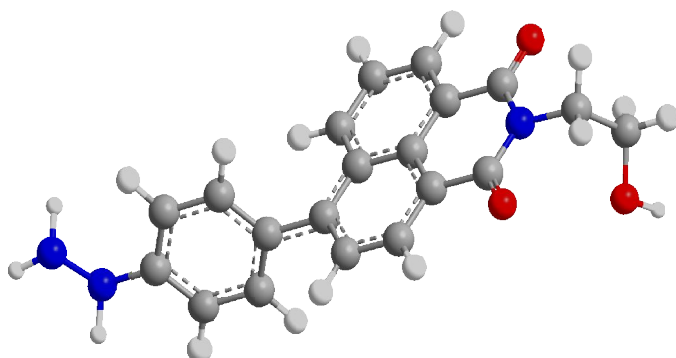


Рис. 3. Геометрична будова γ -оксіпропіліміду 4-(п-гідразінофеніл)-нафталенової кислоти

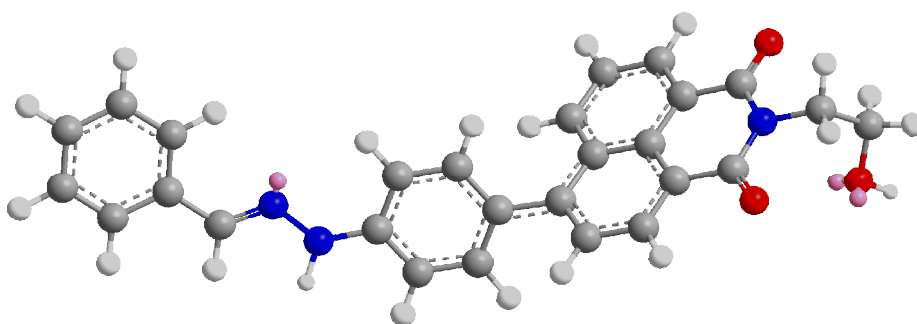


Рис. 4. Геометрична будова отриманного фенілгідразону γ -оксіпропіліміду 4-п-фенілнафталенової кислоти

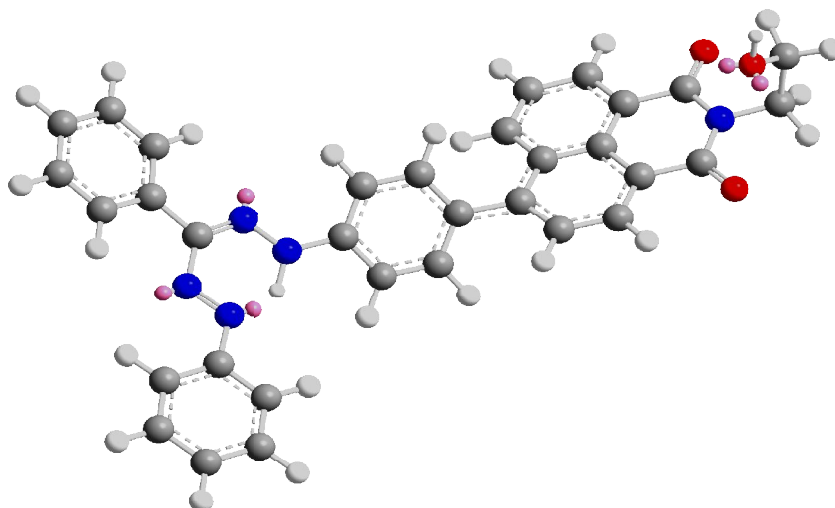


Рис. 5. Геометрична будова отриманого 1-(γ -оксіпропілімід 4-п-фенілнафталенової кислоти)-3,5-дифенілформазану

Геометрична та просторова будова сполук моделювалась всевалентним полуімперичним методом AM1, а також методом молекулярної механіки

з поправкою на ефекти спряження в рамках π -електронного приближення VESCF в силовому полі MMX-M, реалізоване в пакеті PCModel та показана на рис. 3 – 5.

Аналіз квантово-хімічних розрахунків показав, що незважаючи на те, що молекули похідних формаза-нонафталевої кислоти не мають планарної структури, не мають заборони на отримання циклічної структури, в нашому випадку – вердазильного радикалу.

Експериментальна частина.

Отримання γ -оксипропіліміду 4-(п-нітрофеніл)-нафталевої кислоти:

В тригорлу круглодонну колбу з мішалкою та термометром загрузаємо 18 г ариліміду, 11 г п-бромнітробензену, 0.5 г Cu_2Cl_2 , 0.5 г мідного порошку, 70 мл диметилформаміду. Доводимо суміш до кипіння і кип'ятимо на протязі 5 годин. Після цього розчин охолоджують. Добавляємо 250 мл води. Відфільтровуємо отриманий осад та сушимо його. Проводимо содову розварку осаду на протязі 20 хвилин, охолоджуємо, фільтруємо, промиваємо водою та сушимо в сушильній шафі при температурі 100 °C.

Вихід: 16 г (79.2 %).

Отримання γ -оксипропіліміду 4-(п-амінофеніл)-нафталевої кислоти.

У чавунну посудину з зворотнім холодильником та краплинною лійкою загрузаємо 30 г мілких чавунних стружок, 50 мл води та 30 мл концентрованої соляної кислоти. Для протрави заліза суміш кип'ятимо 5 хв. Добре перемішуючи, в масу, яка кипить 40 – 45 хв прибавляють 16 г γ -окси-пропіліміду 4-(п-нітрофеніл)-нафталевої кислоти та продовжуємо кип'ятити до повного відновлення нітропохідного. Відновлення вважають закінченим, коли з холодильника стікає безбарвний дистилят.

Після закінчення процесу відновлення реакційну масу обробляємо 5 г соди, після чого проводимо фільтрацію, промивку водою та сушать в сушильній шафі при температурі 100 °C.

Вихід: 11 г (74.8 %).

Отримання γ -оксипропіліміду 4-(п-гідразінофеніл)-нафталевої кислоти.

У фарфоровий стакан з мішалкою та термометром загрузають 11 г γ -оксипропіліміду 4-(п-амінофеніл)-нафталевої кислоти. При нагріванні готуємо суспензію додаючи 50 мл гарячої води і 3 г кальцинованої соди. Суспензію фільтруємо, фільтрат, перемішуючи, охолоджуємо до 0 °C. До охолоджен-

ного розчину приливаємо 5 мл концентрованої сірчаної кислоти, знову охолоджуємо його до 0 – 5 °С та діазотуємо 30 – 40 відсотковим розчином нітриту натрію. Температура не повинна підніматися вище 10 °С. Реакція середі повинна залишатися кислою.

Отриману діазосполуку відфільтровуємо і промиваємо водою, охолодженою льодом, після чого її, добре перемішуючи, переносимо в охолоджену льодом до 0 °С у розчин: 35 г кристалічного сульфату натрію ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в 50 мл води. Температура не повинна підійматися вище 5 °С. Після години перемішування із льодом розчин доводимо до кипіння та приливаємо до нього по краплям 40 мл концентрованої соляної кислоти. Після закінчення реакції осад γ -оксипропіліміду 4-(п-гідразінофеніл)нафталевої кислоти відфільтровуємо, промиваємо холодною водою та сушимо при 70 – 90 °С.

Вихід: 10.2 г (88.7 %).

Отримання гідразону.

В трьохгорлу круглодонну колбу з мішалкою та термометром загрузаємо 6 мл бензальдегіду, 25 мл толуолу, 10.2 г γ -оксипропіліміду 4-(п-гідразінофеніл)нафталевої кислоти.

Прогріваємо при перемішуванні всю масу, в результаті чого випадає осад, який фільтруємо, промиваємо гарячою водою та слабим розчином соляної кислоти і сушимо в сушильній шафі при температурі 100 °С.

Вихід: 8 г (59.7 %).

Отримання формагану.

1) Приготування фенілдіазонійхлориду.

В колбу загрузаємо 7 мл аніліну, 15 мл води, 8 мл 27.5 % HCl і розмішуємо. В баню загрузаємо лід з повареною сіллю. Реакційну масу при перемішуванні охолоджуємо до 2 °С. Витримуємо 10 хв. При цьому реакційна маса повинна бути кислою. Розчин фенілдіазонійхлориду одразу після отримання використовуємо.

2) Отримання формагану

Теплий розчин 8 г гідразону в 40 мл метилового спирту змішуємо з теплим розчином 12 г кристалічного оцтовокислого натрію (CH_3COONa) в 60 мл метилового спирту. Суміш охолоджуємо до 5 °С при інтенсивному перемішуванні, після чого по краплям додаємо розчин солі діазонію. Суміш витримують на протязі 40 хвилин. Отриманий 1-(γ -оксипропілімід-4-п-феніл-нафталевої кислоти)-3,5-дифенілформаган відфільтровуємо, промиваємо водою та сушимо в сушильній шафі при температурі 70 – 80 °С. Після чого

проводимо очистку спочатку перекристалізацією в діоксані з активованим вугіллям, а потім хроматогуванням на колонці неперервної дії на оксиді алюмінію (елюент – толуол).

Вихід практичний: 8.7 г (83.6 %).

Висновки.

За результатами проведеної роботи розроблений новий підхід до отримання імідів формазаонафталевої кислоти, які можуть служити вихідними продуктами для отримання вільних стабільних радикалів, які знайшли багато застосувань в різних галузях науки і техніки.

Проведені розрахунки дають можливість сподіватись, що ми отримали той формазан, який приведе до створення циклічної структури.

Список літератури: 1. Полумбрік О.М. Химия вердазильных радикалов // О.М. Полумбрік. – К.: Наукова думка, 1984. – 226 с. 2. Химия гидразонов / Под ред. Ю.П. Китаева. – М.: Наука, 1977. – С. 189 – 204. 3. Китаев Ю.П. Гидразоны / Ю.П. Китаев, Б.И. Бузыкин. – М.: Наука, 1974. – 415 с. 4. Красовицкий Б.М. Органические люминофоры / Б.М. Красовицкий, Б.М. Болотин. – М.: Химия, 1984. – 334 с. 5. Дістанов В.Б. Синтез і дослідження синтонів для отримання вільних стабільних радикалів / В.Б. Дістанов, І.В. Лисова, В.В. Дістанов // Вісник НТУ «ХПІ». – 2008. – № 41. – С. 145 – 155. 6. Дістанов В.Б. Синтез та дослідження формазанів з люмінесцентними властивостями / [Дістанов В.Б., Фалалєєва Т.В., Аніщенко А.О. та інші] // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XVIII міжнар. наук.-практ. конф., 12-14 трав. 2010 р.: тези доп. – Х., 2010. – Ч. 2. – С. 290.

Надійшла до редколегії 20.05.11